

ESTUDO DA INTERAÇÃO ÁCIDO HÚMICO-METAIS

POR TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA E ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

José Realino de Paula, Maria Cláudia Pinheiro Barros, Eny Maria Vieira e Maria Olímpia de Oliveira Rezende - Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - Departamento de Química e Física Molecular - 13.560 - São Carlos - SP - Brasil

ABSTRACT

STUDY OF THE INTERACTION OF HUMIC ACID WITH METAL IONS BY POTENTIOMETRIC TITRATION METHOD AND INFRARED SPECTROSCOPY

Nowadays soil pollution is a serious problem in all world. In the present study the ability of humic acid complex with Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II), Sn(II) and Pb(II) was investigated by potentiometric titration method and infrared spectroscopy. The apparent order of the reaction of six cations with humic acids was Cu(II) > Cd(II) > Fe(III) > Pb(II) > Co(II) > Sn(II).

INTRODUÇÃO

Um dos principais componentes da matéria orgânica de solos, turfas e sedimentos são os chamados ÁCIDOS HÚMICOS. Essas substâncias são de estrutura polimérica e contém vários grupos funcionais, tendo uma grande afinidade por íons metálicos<sup>1</sup>.

Neste trabalho o ácido húmico estudado é proveniente de uma região de turfeiras, às margens do Rio Mogi Guaçu (São Carlos, SP). Por meio de titulações potenciométricas, realizou-se um estudo da interação entre o ácido húmico e os cátions: Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II). O ácido húmico foi caracterizado espectrofotometricamente na região do infravermelho.

PARTE EXPERIMENTAL

TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Dissolveu-se 125mg de ácido húmico em 25ml de solução 0,05M de NaOH. Transferiu-se 2ml desta solução para um balão volumétrico de 50ml. Ajustou-se a pH 2,0 com adição de 5ml de HCl 0,1M. Manteve-se a força iônica constante em 0,1M pela adição de 2,5ml de solução 2M de NaClO<sub>4</sub>. Completou-se o volume com água deionizada. Em seguida, titulou-se com solução padrão de NaOH 0,0858M até pH 11,0. Obteve-se assim a curva de titulação do ácido húmico puro. Usando-se o método de Gran<sup>2</sup> e as equações de linearização de Henderson-Hasselbach adaptadas por Takamatsu & Yoshida<sup>3</sup> determinou-se o pKa dos grupos tituláveis.

Obteve-se as curvas de titulação de ácido húmico mais cátions metálicos pela titulação de soluções de ácido húmico preparadas como descrito anteriormente com adição de 20 μmoles do referido cátion metálico.

Igualmente, obteve-se as curvas de titulação dos cátions metálicos puros pela titulação de 20 μmoles dos mesmos, utilizado-se o mesmo procedimento. Empregou-se um pHmetro Micronal B374 com eletrodo de vidro combinado.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV

Os complexos dos cátions metálicos foram preparados pela adição dos referidos cátions ao ácido húmico. Esperou-se 2 dias de complexação com agitação ocasional à temperatura ambiente, em seguida liofilizou-se. Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro BOMEM-MICHELSON.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de pKa do ácido húmico estudado foram pKa1 = 5,18 para os grupos carboxílicos e pKa2 = 8,94 para os grupos fenólicos.

A figura 1 apresenta as curvas de titulação do ácido húmico com e sem adição dos cátions metálicos. A figura 2 apresenta as curvas de titulação dos respectivos cátions puros.

Verificou-se pelas curvas de titulação dos cátions metálicos, inflexões características de cada um. Nas curvas obtidas pela titulação de ácido húmico-metais, observou-se que as inflexões diminuem ou desaparecem. Indicando dessa forma que o ácido húmico complexou<sup>4</sup>. Observou-se também, que ocorre um deslocamento da curva de titulação do ácido húmico após adição dos metais em relação à curva obtida para o ácido húmico puro. Pode-se dizer que esse deslocamento será maior quanto maior a afinidade do ácido húmico pelo metal. Esse fato é confirmado

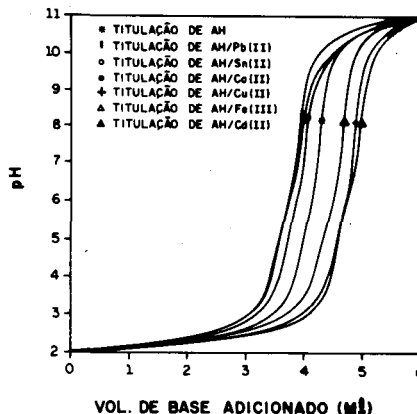


Fig.1 - Curvas de Titulação de ácido húmico com e sem adição de cátions metálicos. A ordem de deslocamento das curvas observada é: Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II).

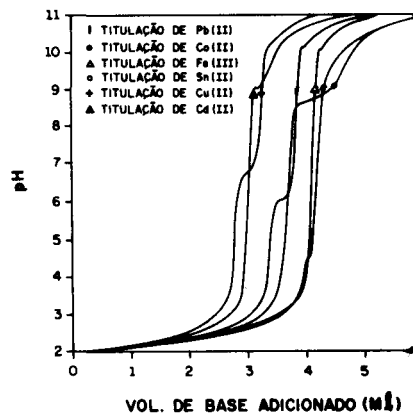


Fig.2 - Curvas de titulação de 20 μmoles de Fe(III), Co(II), Cu(II), Cd(II), Sn(II) e Pb(II).

através de autores que citam a ordem de reatividade de metais para o ácido húmico<sup>4-7</sup>

Pelo deslocamento das curvas observa-se que a ordem de afinidade dos cátions estudados para o ácido húmico é: Cu(II) > Cd(II) > Fe(III) > Pb(II) > Co(II) > Sn(II).

Com a adição de cátions metálicos, observou-se o deslocamento de bandas características de ácido húmico na região de IV (Tabela I).

Tabela I - Número de onda (cm<sup>-1</sup>) das bandas de absorção características das regiões de 1717 cm<sup>-1</sup> e 1397 cm<sup>-1</sup> de ácido húmico puro e com cátions metálicos.

Ácido Húmico	Nº de onda	Ácido Húmico	Nº de onda
Puro	1717 1397	com Cd(II)	1801 1401
com Fe(III)	1598 1401	Sn(II)	1711 1401
Co(II)	1581 1402	Pb(II)	1579 1392
Cu(II)	1584 1402		

Houve o deslocamento do pico de absorção da carboxila (1717 cm<sup>-1</sup>) para a região de 1801 - 1579 cm<sup>-1</sup>, que é característica do íon carboxilato, fato este não observado no caso do Sn(II), que foi o cátion que mais fracamente interagiu. A banda de absorção em 1397 cm<sup>-1</sup>, característica da deformação O-H e estiramento C-O de fenóis foi apenas ligeiramente deslocada. Para as outras bandas não ocorreu deslocamento. Pelo exposto, concluiu-se que o grupo funcional que mais contribui é o carboxila. FAPESP, CNPq e FINEP.

REFERÊNCIAS

- Martin, W. J., Haider, K., Soil Sci. (1971), 111, 54.
- Gran, G., Analyst (1952), 77, 861.
- Takamatsu, T., Yoshida, T., Soil Sci. (1978), 125, 377.
- Sahu, S., Banerjee, D. K., Intern. J. Environ. Anal. Chem. (1990), 42, 35.
- Buffle, J., Greter, F. L., J. Electroanal. Chem. (1979), 101, 231.101.
- Stevenson, F. J., Soil Sci. (1977), 123, 1.
- Mc Callum, C., Midgley, D., Anal. Chim. Acta (1978), 78, 171.